

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AN

(11)Publication number : 59-056403

(43)Date of publication of application : 31.03.1984

(51)Int.Cl.

C08F 2/50
G03C 1/68
// C09D 5/00
C09D 11/10
C09J 3/14

(21)Application number : 57-168088

(71)Applicant :

MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.09.1982

(72)Inventor :

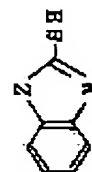
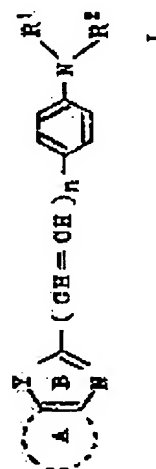
NAGASAKA HIDEKI
TAKAHASHI NORIAKI

(54) PHOTOMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A photopolymerizable composition highly sensitive to a light source in the visible region, comprising an addition-polymerizable compound having an ethylenically unsaturated double bond and a combination of a specified photoinitiator system and a specified thiol compound.

CONSTITUTION: In a photopolymerizable composition containing an addition- polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and a photoinitiator system, said photoinitiator system comprises (a) a p-dialkylaminostyrene derivative or p-dialkylaminophenylbutadiene derivative of formula I, wherein R1 and R2 are each alkyl, Y is -O-, -S-, or -CH=CH-, or may form a heteroaromatic ring B, together with the trivalent nitrogen atom, and ring A is a benzene ring or a naphthalene ring and is condensed with ring B, and n is 1 or 2, (b) hexaarylbiimidazole, and (c) a thiol compound represented by formula II, wherein Z is -O-, -S-, -NH-, or -C(O)NH-.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—56403

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984) 3月31日
C 08 F 2/50		7102—4 J	
G 03 C 1/68		7267—2 H	発明の数 1
// C 09 D 5/00	1 0 2	6516—4 J	審査請求 未請求
11/10		6770—4 J	
C 09 J 3/14		7102—4 J	(全 10頁)

⑭ 光重合性組成物

⑯ 発明者 高橋徳明

⑰ 特 願 昭57—168088

横浜市緑区鴨志田町1000番地三
菱化成工業株式会社総合研究所
内

⑱ 出 願 昭57(1982) 9月27日

⑲ 発明者 長坂英樹

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

横浜市緑区鴨志田町1000番地三
菱化成工業株式会社総合研究所
内東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

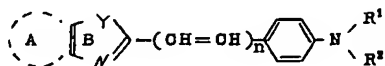
明 細 書

1 発明の名称 光重合性組成物

2 特許請求の範囲

- (1) エチレン性不飽和二重結合を少くとも1個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系を含む光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(a) 一般式



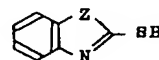
〔式中、 R^1 および R^2 はアルキル基を示し、 Y は—O—、—S—および—OH=OH—より選ばれた2価原子または原子団であつて3価窒素原子と共に複素芳香環Bを形成しており、環Aはベンゼン環またはナフタリン環であつて環Bと縮合している。

n は1または2を要わす。〕で示されるp-ジアルキルアミノスチルベン誘導体ま

たはp-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体、

(b) ヘキサアリールビイミダゾール、および

(c) 一般式



〔式中、 Z は—O—、—S—、—NH—および—CNH—より選ばれた2価原子または原子団

を要わす。〕で示されるチオール化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物。

- (2) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物が、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (3) p-ジアルキルアミノスチルベン誘導体またはp-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体が、2-(p-ジアルキルアミノスチル)-ベンゾ[a , b]ベンゾチアゾ-

ル、2-(p-ジアルキルアミノステリル)-ベンゾチアゾールまたは2-(p-ジアルキルアミノステリル)-ベンゾオキサゾールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) ヘキサアリアルビイミダゾールが2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールまたは2,2'-ビス(4-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) チオール化合物が、2-メルカプト-ベンゾチアゾールまたは2-メルカプト-ベンゾオキサゾールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものである。特に可視領域の光源に対し高感度を示す光重合性組成物に関するものである。

従来、光重合系利用の画像形成法は多数知られており、例えば付加重合可能なエチレン性二

重結合を含む化合物と光重合開始剤^利、さらに所望により用いられる有機高分子結合^利、熱重合禁止剤、着色剤、可塑剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を無溶媒または溶液となし支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法や上述感光材料が少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に光重合性組成物の層を設けたものであり、透明支持体側より像露光し光による接層強度の変化を惹起させた後支持体を剝離することにより画像を形成する方法その他光重合性組成物層の光によるトナー附着性の変化を利用した画像作成方法等がある。かかる方法に應用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジル、あるいはミヒラーケトンなどが用いられてきた。しかしながら、これら

- 3 -

の光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域の光源に対する光重合開始能力に比較し、400nm^者以上の可視光線領域の光源に対するそれは顕著に低く、従つてそれらを含む光重合性組成物の應用範囲を著しく限定してきた。

可視光線に感応する光重合系に関しては従来いくつかの提案がなされてきた。古くは米国特許第2,850,445号によればある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン、リボフラビン等が効果的な可視光感応性を有していると報告^{され}している。その後改良技術として染料と脂肪族アミンの複合開始系(特公昭44-20189)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤および染料の系(特公昭45-37377)、ヘキサアリアルビイミダゾールと(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトンの系(特開昭47-2528、特開昭48-155292)、環状シス-α-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183)、置換トリアジンとメロシアニン

- 4 -

色素の系(特開昭48-151024)などの提案がなされてきた。これら技術は確かに可視光線に対し有効ではあるが、未だその感光速度は充分満足すべきものではなくさらに改良技術が望まれていた。

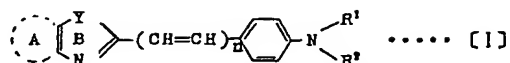
本発明者等の一部は、先に、可視光の光源に対し高感度で感応する光重合性組成物を提案した。(特開昭47-21401、特願昭48-118337)。

本発明者等は、更に検討を重ねた結果、特定の光重合開始系に特定のチオール化合物を併用すれば、より感度の向上した光重合性組成物が得られること、従つて、例えば、アルゴンイオンレーザーを用いたレーザー直接製版等の分野に有利に適用できること、即ち1版当りの製版時間が短縮され、且つ、低出力のレーザーで容易に製版できることを見出し本発明を完成するに至つたものである。

すなわち、本発明の要旨は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能

な化合物および光重合開始系を含む光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(a) 一般式

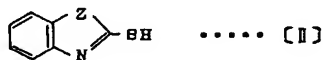


[式中、 R^1 および R^2 はアルキル基を示し、 Y は $-O-$ 、 $-S-$ および $-OH=CH-$ より選ばれた 2 価原子または原子団であつて 3 価窒素原子と共に複素芳香環 B を形成しており、環 A はベンゼン環またはナフタリン環であつて環 B と縮合している。

n は 1 または 2 を表わす。] で示される p -ジアルキルアミノステルベン誘導体または p -ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体、

(b) ヘキサアリールビイミダゾール、および

(c) 一般式



- 7 -

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレー

[式中、 Z は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ および $-ONH-$ より選ばれた 2 価原子または原子団を

表わす。] で示されるチオール化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物において第一の必須成分として含まれるエチレン性不飽和二重結合を少くとも 1 個有する付加重合可能な化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第二の必須成分である光重合開始系の光分解生成物の作用により付加重合することにより硬化し実質的に不溶化をもたらしうなエチレン性不飽和二重結合を有する単量体、または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であつて、従つて、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

- 8 -

ト、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールトリイタコネート等のイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールテトラクロトネート等のクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート等のマレイン酸エステルがある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ビロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物等がある。

その他本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の例としてはエチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニ

ルフタレート等のビニル基含有化合物などが有用である。

主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は例えば不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸等とジヒドロキシまたはジアミン化合物との縮合重合体がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ(γ-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリエピクロルヒドリン等と(メタ)アクリル酸、クロトン酸の様な不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。

以上記載したエチレン性不飽和二重結合を少

- 11 -

くとも1個有する付加重合可能な化合物の内、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類の単量体が特に好適に使用できる。

次に本発明の光重合性組成物の第2の必須成分である光重合開始系について説明する。光重合開始系は活性光線の照射によりラジカルを発生し前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物の付加重合反応をもたらすものである。本発明の光重合開始系は3種類の成分の組合せより成っておりその第1の成分(a)は前記一般式[1]で表わされるp-ジアルキルアミノステリル誘導体またはp-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体である。

式中、R¹およびR²はメチル基またはエチル基であるものが好ましい。

具体的には、例えば、2-(p-ジメチルアミノステリル)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾチアゾール(a-1)、2-(p-ジメチルアミノステリル)-ベンゾオキサゾール(a-2)、2-

- 12 -

(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール(a-3)、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール(a-4)、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾ[6,7]ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)-キノリン(a-5)、2-(p-ジエチルアミノステリル)-キノリン、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾオキサゾール等のp-ジアルキルアミノステリル誘導体、2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾチアゾール(a-6)、2-[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾチアゾール、2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾチアゾール、2-[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾチアゾール、2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾ[4,7]ベンゾチアゾール

- 13 -

- 18 -

- 14 -

ル(α-7)、2-[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール(α-8)等のジアリキルアミノフェニルブタジエニル誘導体等を挙げることができる。

これらは相当するp-ジアルキルアミノベンズアルデヒドまたは桂皮アルデヒドと2-メチル-複素環との縮合反応、例えば、「Zhur. Obshchei Khim. 26, 2891~6(1956)」記載の方法により合成し得る。

第2の成分(b)はヘキサアリアルビイミダゾールである。これは2,4,5-トリアリアルイミダゾール二量体とも呼ばれ2個のイミダゾールが1個の共有結合で結ばれた構造を有する化合物である。

前記アリアル基としてはフェニル基が好ましい。かかるフェニル基は置換基を有していてもよく、特に2位および3位のフェニル基のオルト位が弗素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、メチル基で置換されたヘキサフェニルビイ

ミダゾールが熱安定性、光反応速度の特性面から有利である。

特に好ましいヘキサアリアルビイミダゾールの具体例としては、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-1)、2,2'-ビス(4-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-2)、2,2'-ビス(4,4'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-3)、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(4-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(4,4'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-4)、2,2'-ビス(4-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-5)、2,2'-ビス(4-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(b-6)等が挙げられる。

これらのヘキサアリアルビイミダゾール類は

- 15 -

例えば Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960) および J. Org. Chem., 36 [16] 2262 (1971) に開示されている方法により容易に合成することができる。

我々は更に高感度化を目指して種々検討を試みた結果、前述の2成分に、更に特定のチオール化合物を添加することにより数倍の感度改善がなされることを見出した。

チオール化合物は代表的なラジカル連鎖移動剤として知られているが、後述の参考例1~3に従来の代表的な光重合開始系へのチオール化合物添加による感度に及ぼす効果を示したが、特定の重合開始系に添加してはじめて感度の大幅な改善効果が達成されるのである。

本発明の成分(c)として用いられるチオール化合物は前記一般式[II]で示されるものであつて、具体的には、2-メルカプトベンズチアゾール(c-1)、2-メルカプトベンズオキサゾール(c-2)、2-メルカプトベンズイミダゾール(c-3)、2-メルカプト-4(3H)

- 16 -

チナゾリノン(c-4)を挙げることができる。

本発明の光重合性組成物に用いられる構成成分(a)、成分(b)、成分(c)の好適な使用量はエチレン性付加重合可能な化合物100重量部に対し、成分(a)0.1~10、好ましくは1~7重量部、成分(b)0.5~30、好ましくは2~15重量部、成分(c)0.1~20、好ましくは1~15重量部の割合で用いられる。

本発明の光重合性組成物は前記の各構成成分の他に本組成物の改質、光硬化後の物性改善のために結合剤として有機高分子物質を更に添加することができる。結合剤は相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等改善目的に応じて適宜選択すればよい。具体的には例えば水系現像性改善には(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等があり、皮膜強度、接着性の改善に

はエビクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル、可溶性ナイロン、ポリメチルメタクリレートのようなポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン等との共重合体、アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとスチレンとの共重合体、アクリロニトリルとブタジエン、スチレンとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルアルキルケトン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレングレフタレート、イソフタレート、アセチルセルローズポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの結合剤はエチレン結合を有する化合物に対し重量比率で50%以下、好ましくは20%以下の範囲で添加混合することができる。

- 19 -

ケート、トリアセチルグリセリン等がありエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物と結合剤との合計重量に対し5%以下添加することができる。

本発明の光重合性組成物は無溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペンタキソン等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート、上質紙、アート紙、剝

本発明の光重合性組成物は必要に応じ更に熱重合防止剤、着色剤、可塑剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤等添加することができる。

熱重合防止剤としては例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、p-ナフトールなどがあり着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。これら熱重合防止剤や着色剤の添加量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し熱重合防止剤が0.01%ないし3%、着色剤0.1%ないし20%が好ましい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジオホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバ

- 20 -

離紙のような紙類、ガラス、セラミックスの如き無機シート、ポリエチレングレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、p-ナイロン、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートのようなポリマーシートなどがある。

また本発明の光重合性組成物はさらに酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剝離可能な透明カバーシートを設けたり酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンタステンランプ、アルゴンイオンレーザ等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の光重合性組成物は広範囲な応用分野

に有用であつて例えば平版、凹版、凸版等印刷版の作成、プリント配線やエロの作成の為のフォトレジスト、ドライフィルム、レリーフ像や画像複製などの画像形成、光硬化性のインク、塗料、接着剤等に利用できるが特に可視光線の光源を用いる応用分野に有効である。

以下本発明を実施例ならびに比較例、参考例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、文中で用いた各成分名の略号は本文中に記載したものを用いており、添加量はエチレン性単量体と結合剤との合計重量に対する重量%で示している。

実施例1および比較例1～3

ポリメチルメタクリレートBR-83(三菱レイヨン社製)を常法により20mol%部分加水分解して得たメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(結合剤)1.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業社製)1.0g、p-メトキシフェノール6g、

ビクトリアビエアブルーB0H(保土谷化学工業社製)6gをメチルエチルケトン/8g中に溶解し、感光液原液を調製した。この原液に表1に示す添加成分を配合溶解し、これを砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い、乾燥膜厚2μmとなる様に塗布し、次いで80℃、5分間乾燥した。その表面に更にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚3μmのオーバーコート層を設け、試料を作成した。次いで真空焼杯中にてステツプタブレット(イーストマンコダック社製)を前記試料に重ね露光した。露光条件はキセノン燈より色ガラスフィルターY-47、および干渉フィルターK-49(共に東芝ガラス社製)の両者を通して得られる490nm前後の波長の光線(光強度1.0mw/cm²)を10秒間照射した。露光後、ブチルセロソルブ9重量%、ケイ酸ソーダ1重量%を含む水溶液により現像を行ない、得られた光硬化画像の段数により感度を測定した。結果を表1に示す。

- 23 -

表 1

	成分(a) [添加量]	成分(b) [添加量]	成分(c) [添加量]	感 度
実施例1	a-4[2.5%]	b-1[5%]	c-1[5%]	7(段)
比較例1	" "	" "	—	3
" 2	" "	—	c-1[5%]	0
" 3	—	b-1[5%]	" "	0

実施例1は比較例1～3に比し4倍以上の感度を有していることがわかった。

実施例2～7および比較例4～7

実施例1に記載した感光液原液に成分(b)としてb-2を5重量%添加溶解し、成分(a)および成分(c)は表2に示した化合物を添加した以外は実施例1と同様条件下で評価した。

- 24 -

表 2

	成分(a)[添加量]	成分(c)[添加量]	感 度
実施例2	a-4[2.5%]	c-2[5%]	7(段)
" 3	a-5 "	" "	7
" 4	a-7 "	" "	6.5
" 5	a-3 "	" "	7
" 6	a-4 "	c-3 "	6.5
" 7	" "	c-4[2%]	5.5
比較例4	a-4 "	—	3
" 5	a-5 "	—	2.5
" 6	a-7 "	—	3
" 7	a-3 "	—	2.5

実施例8～12および比較例8～12

実施例1に記載の感光液原液に成分(b)としてb-2を5重量%添加溶解し、成分(a)および成分(c)は表3に示した化合物を添加し、更に露光条件として高圧水銀燈から色ガラスフィルターL-42および干渉フィルターK-43(共

に東芝ガラス社製)の両者を通して得られる波長436nm(光強度0.065mW/cm)を50秒間露光した以外は実施例1と同様な条件下で評価した。結果を表3に示す。

表 3

	成分(a)[添加量]	成分(b)[添加量]	感 度
実施例 8	a-4 [2.5%]	c-2 [5%]	5.5 段
〃 9	a-5 〃	〃 〃	4
〃 10	a-2 〃	〃 〃	5.5
〃 11	a-1 〃	〃 〃	5
〃 12	a-6 〃	〃 〃	5
比較例 8	a-4 〃	—	2
〃 9	a-5 〃	—	0
〃 10	a-2 〃	—	2
〃 11	a-1 〃	—	1
〃 12	a-6 〃	—	1

実施例13～16および比較例13、14

実施例1で用いた感光液原液に成分(a)として

- 27 -

表 5

	エチレン性単量体	感 度
実施例17	ペンタエリスリトールトリアクリレート	7 (段)
〃 18	ペンタエリスリトールテトラメタクリレート	7
〃 19	1,6-ヘキサジオールジアクリレート	6.5
〃 20	グリセリンモノアクリレート	6

実施例21

実施例1で用いた試料に対しアルゴンイオンレーザーによる走査露光を行なった。波長488nmのレーザー光線を試料表面上でビーム径15μmに集光し光強度15.7mW、走査速度5/3m/secの条件下で露光した。実施例1と同様な現象を行なった結果、線幅15μmの硬化面線を得た。

参考例1～3

実施例1で使用した感光液原液に常用の光重合開始系5重量%を添加した場合の感度およびそれに更にチオールc-1を5重量%添加した

a-4を2.5重量%、成分(b)および成分(c)として表4の化合物を配合した以外は実施例1と同様な条件下で評価した。結果を表4に示す。

表 4

	成分(b)[添加量]	成分(c)[添加量]	感 度
実施例13	b-3 [5%]	c-1 [5%]	7 (段)
〃 14	b-4 〃	〃 〃	4.5
〃 15	b-5 〃	〃 〃	5.5
〃 16	b-6 〃	〃 〃	5
比較例13	b-4 〃	—	1
〃 14	b-6 〃	—	1.5

実施例17～20

実施例1で用いたトリメチロールプロパントリアクリレートに代え、表5のエチレン性単量体を用いた以外は実施例1と同様な条件下で評価した。結果を表5に示す。

- 28 -

場合の感度を求め比較した。結果を表6に示す。

表 6

	光重合開始系	c-1添加効果
参考例1	ベンゾインメチルエーテル	0.5段感度低下
〃 2	2-エチルアントラキノ	6段感度低下
〃 3	ベンジル+ミヒラーズケトン	感度変化無し

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか/名

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 58 年 8 月 23 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示 昭和 57 年 特 許 願第 16088 号

2 発 明 の名称 光重合性組成物

3 補正をする者

出 願 人

(596) 三菱化成工業株式会社

4 代 理 人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

TEL (283) 6976

(6806) 弁 理 士 長 谷 川

(ほか 1 名)

5 補正の対象 明細書の特許請求の範囲および
発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおりに訂正する。
- (2) 明細書第 7 頁第 11 ~ 12 行に「p-ジアルキルアミノステレン誘導体」とあるを

「p-ジアルキルアミノステレン誘導体」と訂正する。

- (3) 同第 7 頁第 13 ~ 14 行および第 13 頁第 12 ~ 13 行に「p-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体」とあるのを夫々「p-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体」と訂正する。

- (4) 同第 13 頁第 11 ~ 12 行及び第 14 頁第 11 ~ 12 行に「p-ジアルキルアミノステリル誘導体」とあるのを夫々「p-ジアルキルアミノステレン誘導体」と訂正する。

- (5) 同第 15 頁第 3 ~ 4 行に「ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体」とあるのを「p-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体」と訂正する。

以 上

- 1 -

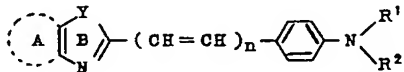
劣 式
審 査土
01

別 紙

特許請求の範囲

- (1) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも 1 個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系を含む光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(a) 一般式



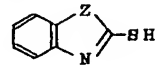
[式中、R¹およびR²はアルキル基を示し、Yは-O-、-S-および-CH=CH-より選ばれた 2 価原子または原子団であつて 3 価窒素原子と共に複素芳香環 B を形成しており、環 A はベンゼン環またはナフタリン環であつて環 B と縮合している。

n は 1 または 2 を表わす。]で示される p-ジアルキルアミノステレン誘導体または p-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体、

- 1 -

- 2 -

- (b) ヘキサアリールビイミダゾール、および
- (c) 一般式



[式中、Z は -O-、-S-、-NH- および -C(=O)NH- より選ばれた 2 価原子または原子

団を表わす。]で示されるチオール化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物。

- (2) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物が、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル化合物である特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

- (3) p-ジアルキルアミノステレン誘導体または p-ジアルキルアミノフェニルブタジエニル誘導体が、2-(p-ジアルキルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール、2-(p-ジアルキルアミノステリル)-ベンゾチアゾールまたは 2-(p-ジアルキルアミノステリル)-ベンゾオキサゾールである

- 2 -

特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (4) ヘキサアリールビイミダゾールが2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールまたは2,2'-ビス(4-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (5) テオール化合物が、2-メルカプトベンズチアゾールまたは2-メルカプトベンズオキサゾールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.